

УДК 541.64:536.4

ТЕПЛО- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИДИФЕНИЛЕН-N-ФТАЛИМИДИНОВ

© 1999 г. В. А. Крайкин*, С. К. Беленькая*, Ф. Г. Валямова*, С. Н. Салазкин**

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

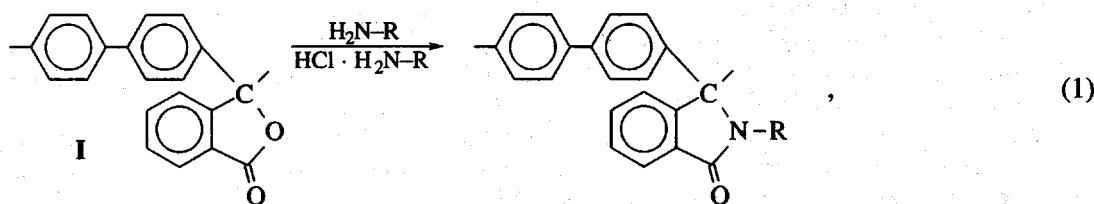
Поступила в редакцию 01.12.98 г.

Принята в печать 03.03.99 г.

Изучено влияние химического строения алифатических и ароматических полидифенилен-N-фталимидинов на их тепло- и термостойкость. Установлено, что с увеличением длины алифатического заместителя у атома азота, температуры размягчения и начала разложения полимеров понижаются. Показана возможность термических превращений полидифенилен-N-(β-оксиэтил)фталимидина по группе OH, в частности термической дегидратации, приводящей к образованию нерастворимого полимера. Обнаружено, что термостойкость полидифенилен-N-фенилфталимидина в определенной степени зависит от природы катализитической системы и аппаратурного оформления синтеза.

Синтезированные в последние годы полиариленфталиды [1–3] открывают широкие возможности для химических превращений по лактонному циклу фталидной группировки. Одним из перспективных вариантов таких превращений является

синтез полиариленфталимидинов [4–6]. Нами было найдено, что полидифениленфталид при взаимодействии с алифатическими и ароматическими аминами образует соответствующие полидифенилен-N-фталимиидины



где R = –CH₃ (II), –C₄H₉ (III), –C₈H₁₇ (IV), –C₁₈H₃₇ (V), –C₂H₄OH (VI), –H (VII), (VIII), (IX), (X), –C₂H₄OOC– (XI).

Реакцию осуществляли в среде аминов или их водных растворов (в случае метиламина) в при-

сутствии гидрохлоридов этих аминов при высоких температурах либо в замкнутой системе под давлением, создаваемым парами растворителя (так было получено большинство алифатических полиариленфталимидинов), либо в открытой системе (большинство полидифенилен-N-арилфталимидинов) [7–9].

В настоящей работе изучено влияние химического строения приведенных выше полидифенилен-N-алкилфталимидинов, полидифенилен-N-арилфталимидинов и не замещенного полидифе-

нилен-*N*-фталимидина¹, а также условий получения некоторых из этих полимеров на их тепло- и термостойкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез полидифенилен-*N*-алкилфталимидинов*

В стеклянную ампулу, продутую аргоном, загружали 1 г полидифениленфталида, 2 г гидрохлорида алифатического амина, заливали 6 мл жидкого или загружали 6 г твердого алифатического амина (метиламин использовали в виде водного раствора)². Ампулу при интенсивном встряхивании нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После окончания реакции ампулу вскрывали, полимер промывали соляной кислотой, водой (до нейтральной реакции), метанолом и сушили на воздухе. Высушенный полимерный монолит растворяли в хлороформе и высаживали в метанол. Выпавший полимер³ отфильтровывали, промывали метанолом, ацетоном и серным эфиром, а затем сушили при 100–120°C.

*Синтез полидифенилен-*N*-арилфталимидинов*

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой и воздушным холодильником, в токе аргона загружали полидифениленфталид и соль ароматического амина в необходимом соотношении. При проведении реакции в среде ароматического амина брали 7 г амина на 1 г полимера, а в среде высококипящих растворителей – 13 г амина. Затем заливали растворитель (20 мл на 1 г полимера) и содержимое колбы нагревали при 220°C в течение 25 ч. Реакционную массу выгружали либо в раствор соляной кислоты (при проведении реакции в среде ароматического амина), либо в метанол (в случае проведения реакции в среде высококипящего растворителя). Выпавший полимер переосаждали из раствора в хлороформе в метанол, последовательно промывали метанолом, ацетоном, серным эфиром и сушили при 180–220°C в течение 24 ч.

Степень превращения исследованных полимеров оценивали с помощью ИК-спектроскопии (по полосам поглощения 1680 см⁻¹ (валентные колебания С=О группы фталимидиновой группировки) и 1780 см⁻¹ (колебания карбонильной группы фталидной группировки)) и элементного анализа.

¹ Использовали для сравнения.

² При получении полимера VII использовали газообразный аммиак.

³ Полимер V сушили при 50–60°C в вакууме.

Исходный полидифениленфталид получали по известной методике [1]. В исследовании использовали полимерные пленки толщиной 60–80 мкм, полученные поливом растворов полиариленфталидов в хлороформе на целлофановую подложку. Золь-фракцию из термообработанных образцов выделяли экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета в течение одного-трех дней (в зависимости от содержания и плотности сшивания геля). Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца 100 мг. Изотермический анализ осуществляли в воздушной атмосфере. Навеска образца (пленка толщиной ~30 мкм) 100 мг, точность поддержания температуры ±0.5°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Полидифенилен-*N*-алкилфталимидины*

Наличие алкильных заместителей у атома азота в полимерах II–VI существенно влияет на тепло- и термостойкость этих полимеров (табл. 1). Так, алкилзамещенные полиариленфталимидины имеют более низкие температуры начала размягчения и разложения, чем исходный полидифениленфталид I и его ближайший аналог – незамещенный полидифениленфталимин VII. По мере увеличения длины заместителя закономерно уменьшаются тепло- и термостойкость этих полимеров. В условиях снятия термомеханических кривых наблюдается полное течение полиариленфталимидинов III–V, в то время как переход полимера VIII в вязкотекущее состояние, по-видимому, осложняется протеканием процессов структурирования (рис. 1).

По данным ТГА, разложение замещенных полидифениленфталимидинов протекает в две стадии. Первая связана с окислением алифатических радикалов (потери массы пропорциональны длине заместителя), а вторая (более медленная) – с выгоранием ароматических сшитых структур, образующихся на первой стадии. С увеличением длины алифатического заместителя уменьшается температура начала разложения полимеров.

Двустадийный характер разложения полимеров II–V прослеживается и на изотермических кривых потерь массы этих полимеров (рис. 2). В первые 5–20 мин прогревания наблюдается резкое падение массы образца, при этом потеря массы, как и в случае динамического ТГА, пропорциональны количеству углеродных атомов в алифатической цепочке заместителя. Второй участок изотермических кривых имеет типичную S-об-

разную форму, характерную для автоокислительных процессов.

Зависимости потерь массы от количества углеродных атомов в заместителе N_C имеют экстремальный характер (рис. 3). Сначала при переходе от метильного заместителя к бутильному (рис. 3а) потери массы несколько понижаются, а затем, по мере дальнейшего увеличения количества углеродных атомов в алифатической цепочке, начинают возрастать. При более высоких температурах (425 и 450°C) эта закономерность соблюдается только на глубоких степенях конверсии, к тому же при 450°C минимум сдвигается к полимеру с восемью углеродными атомами в заместителе.

При исследовании тепло- и термостойкости полидифенилен-N-(β -оксиэтил)фталимида VI, содержащего лабильные группы OH, обнаружен ряд особенностей в его термическом поведении, объяснить которые можно протеканием термической дегидратации, приводящей к образованию поперечных простых эфирных связей между макромолекулами.

За протеканием этой реакции мы следили по уменьшению полосы поглощения гидроксильной группы в области 3000–3600 cm^{-1} и по образованию гель-фракций (полимерную пленку подвергали ступенчатому нагреванию, выдерживая по 3 ч при 140, 160, 180, 200, 230, 250 и 300°C). Небольшое количество геля появляется при 160°C, а полная потеря растворимости полимера наблюдается при 200°C (уменьшение полосы поглощения гидроксильной группы при этом составляет 20%). Особенно резкое (60%) уменьшение содержания групп OH наблюдается после прогревания полимерной пленки при 250°C.

Именно протеканием процессов сшивки обусловлены столь незначительные деформации, фиксируемые на термомеханической кривой этого полимера (рис. 1) в области 250–350°C. Замена в полидифенилен-N-(β -оксиэтил)фталимидине атома водорода группы OH на бензоильный радикал (полимер XI) приводит к изменению характера когезионного взаимодействия; температура размягчения при этом сдвигается в низкотемпературную область.

Полидифенилен-N-арилфталимидины

В отличие от алифатических производных для всех арилзамещенных полидифениленфталимидинов характерны высокие температуры начала размягчения (420–450°C); в случае полимеров IX и X они превышают их температуры начала разложения (табл. 1). По данным динамического ТГА на

Таблица 1. Тепло- и термостойкость полидифениленфталимидинов

Полимер	R	Температура начала процессов, °C	
		размягчение	разложение
I	—	420	440
II	—CH ₃	390	360
III	—C ₄ H ₉	300	320
IV	—C ₈ H ₁₇	180	300
V	—C ₁₈ H ₃₇	80	260
VI	—C ₂ H ₄ OH	400	320
VII	—H	450	440
VIII		450	475
IX		430	360
X		420	400

воздухе, в ряду исследованных полимеров наименьшей термостойкостью характеризуется полимер IX, что, вероятно, связано с низкой устойчивостью к окислению метильной группы, входящей в состав его боковой группы. Наиболее устойчивым, как и следовало ожидать, оказался полимер XIII; хлорсодержащий полидифениленфталимин занимает промежуточное положение.

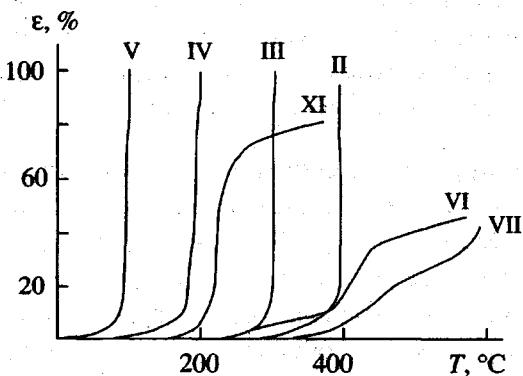


Рис. 1. Термомеханические кривые полимеров II–VII и XI.

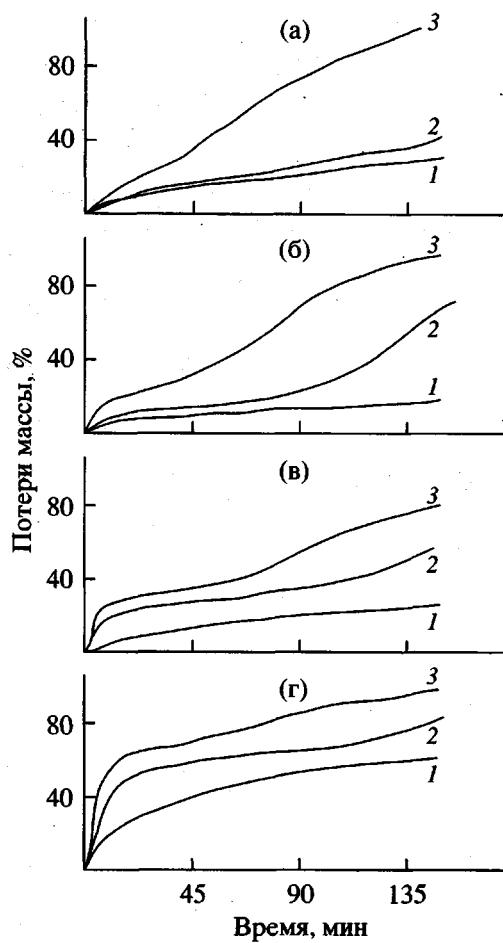


Рис. 2. Потери массы полимерами II (а), III (б), IV (в) и V (г) на воздухе при 400 (1), 425 (2) и 450°C (3).

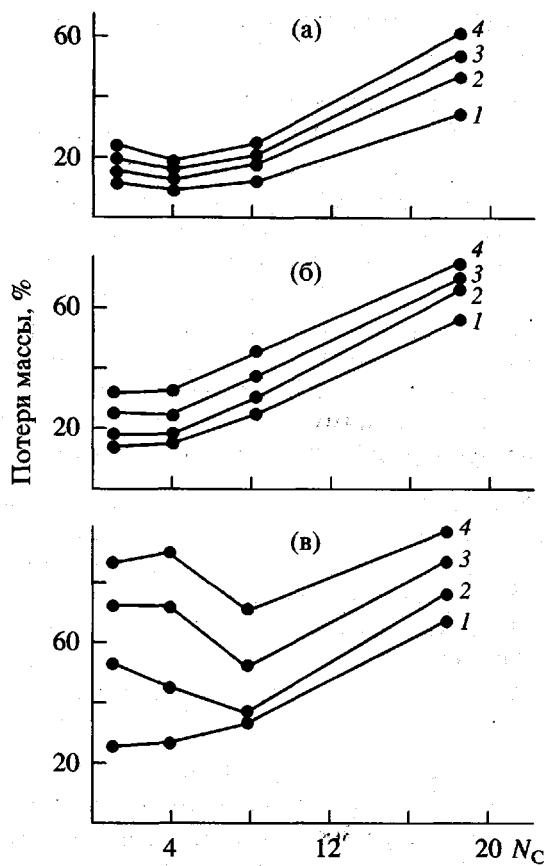


Рис. 3. Зависимость потерь массы от количества углеродных атомов в заместителе N_C при изотермическом старении полидифенилен-N-алкилфталимидинов при 400 (а), 425 (б) и 450°C (в) в течение 30 (1), 60 (2), 90 (3) и 120 мин (4).

Синтез полиариленфталимидинов по схеме (1) имеет ряд существенных недостатков. Это прежде всего трудность выделения и отмычки полимера от загрязняющих примесей. Кроме того, в ряде случаев образующиеся полимеры интенсивно окрашены (цвет варьируется от светло-зеленого до темно-фиолетового), что, по-видимому, связано с образованием побочных структур.

На примере полидифенилен-N-фенилфталимида было изучено влияние природы катализатора и условий проведения синтеза (открытая или замкнутая система) на термоокислительную стабильность полиариленфталимидинов. Оказалось, что потери массы образцов VIII, синтезированных с использованием различных катализаторов в открытой системе, практически одинаковы; несколько лучшие показатели лишь у полимера, по-

лученного на $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$. В то же время образец, синтезированный в закрытой системе при использовании в качестве катализатора комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$, имеет более высокую термостабильность, чем образец, полученный в открытой системе (табл. 2).

Наиболее ярко влияние примесей и дефектных фрагментов полимерной цепи проявляется при деструкции полиариленфталимидинов в присутствии кислорода. Если для полиариленфталиминов температуры начала разложения на воздухе и в инертной среде совпадают, азотсодержащие полидифенилен-N-ариленфталимидины в воздушной атмосфере начинают разлагаться при более низких температурах, чем в аргоне. Так, полидифениленфталимин VIII по термостойкости в инертной среде (рис. 4) значительно превосходит исходный полидифениленфталид I; при нагревании на воздухе это превосходство меньше. По данным

Таблица 2. Влияние условий синтеза на термостабильность полидифенилен-N-фенилфталимида (деструкция на воздухе при 450°C)*

Время, мин	Потери массы (%) при использовании различных катализаторов				
	HCl	HF	BF ₃	BF ₃ + HF	BF ₃ + HF**
30	6.0	6.0	7.5	4.5	4.0
60	17.0	17.0	19.5	11.5	10.0
90	35.0	37.5	38.5	26.5	23.5
120	60.5	62.0	60.0	53.5	47.0
150	80.0	81.5	80.5	79.0	71

* Синтез в открытой системе (в колбе).

** Синтез в закрытой системе (в ампуле).

гель-золь-анализа, представленным в табл. 3, на воздухе наиболее склонен к структурированию полимер VIII. В то время как образование заметного количества геля в полимере I наблюдается при 350°C, интенсивное гелеобразование в полимере VIII протекает уже при 325°C. В инертной среде такого существенного различия не обнаружено. Более интенсивное протекание процессов структурирования в VIII в присутствии кислорода может быть объяснено наличием в нем примесей

Таблица 3. Результаты гель-золь анализа деструктированных образцов полимеров I и VIII (продолжительность термообработки 2 ч)

Условия деструкции	Количество геля в полимере, %	
	I	VIII
325	1.0	13.0
350	17.5	69.5
375	84.5	100
400	1.0	1.0
425	1.5	4.5
450	99.5	77.5

(остатки катализатора и продукты превращения амина), инициирующих окислительных процессы, приводящие к сшиванию полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А.с. 734989 СССР // Б.И. 1981. № 20. С. 259.
- Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А.с. 704114 СССР // Б.И. 1981. № 27. С. 279.
- Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
- Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Земскова З.Г., Беленькая С.К. А.с. 860483 СССР // Б.И. 1982. № 13. С. 265.
- Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Земскова З.Г., Беленькая С.К. А.с. 860484 СССР // Б.И. 1982. № 13. С. 265.
- Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Земскова З.Г., Беленькая С.К. А.с. 860485 СССР // Б.И. 1982. № 13. С. 265.
- Беленькая С.К., Крайкин В.А., Валямова Ф.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. Уфа. 1984. 24 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.12.94, № 8134 // РЖХим. 1985. № 5. С. 434.
- Салазкин С.Н., Беленькая С.К., Валямова Ф.Г., Рафиков С.Р. Уфа. 1985. 31 с. – Деп. в ВИНИТИ 20.03.85, № 1997 // РЖХим. 1985. № 11. С. 404ДП.
- Салазкин С.Н., Беленькая С.К., Земскова З.Г., Крайкин В.А., Ахмедзянов Ш.С. Докл. АН СССР. 1997. Т. 357. № 1. С. 68.

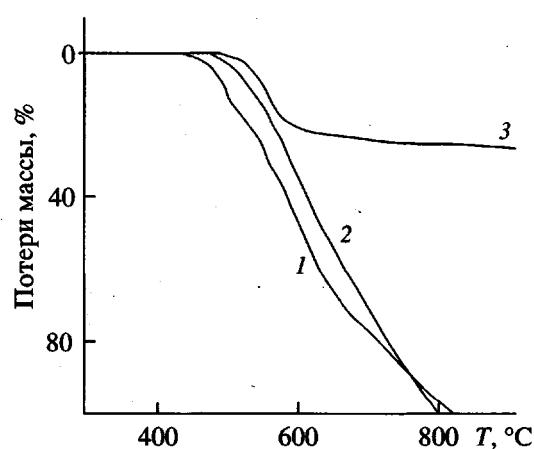


Рис. 4. Кривые динамического ТГА полимеров I (1) и VII (2, 3) на воздухе (1, 2) и в атмосфере аргона (3).

Heat Resistance and Thermal Stability of Aliphatic and Aromatic Poly(diphenylene-N-phthalimidines)

V. A. Kraikin*, S. K. Belen'kaya*, F. G. Valyamova*, and S. N. Salazkin**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The effect of the chemical structure of aliphatic and aromatic poly(diphenylene-N-phthalimidines) on the heat resistance and thermal stability of these polymers was studied. It was established that as the length of aliphatic substituent at the nitrogen atom increases, the temperature of softening and the temperature corresponding to the onset of degradation of these polymers decrease. It was shown that poly[diphenylene-N- β -oxyethyl]phthalimidine can undergo thermal transformations involving OH group, for example, thermal dehydration leading to formation of the insoluble polymer. It was found that the thermal stability of poly(diphenylene-N-phenylphthalimidine) depends to a certain extent on the nature of catalytic system and the setup used in the polymer synthesis.